

L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 2000-260003 [23] WPINDEX

DNN N2000-193542 DNC C2000-079924

TI Removing the side walls generated during dry etching from semiconductor substrate during semiconductor manufacture involves immersing the substrate into aqueous nitric acid and washing.

DC E19 G04 L03 P84 U11

PA (SHOW) SHOWA DENKO KK

CYC 1

PI JP 2000056479 A 20000225 (200023)* 6 G03F007-42 <--

ADT JP 2000056479 A JP 1998-224113 19980807

PRAI JP 1998-224113 19980807

IC ICM G03F007-42

ICS C09K013-04; C11D007-00; G03F001-08; G03F007-36; H01L021-306;
H01L021-3065; H01L021-3213

AB JP2000056479 A UPAB: 20000522

NOVELTY - Semiconductor substrate is immersed in aqueous nitric acid and washed with water. Side wall-like formations in the substrate is then removed by a removal liquid. INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Method: Substrate is immersed in 0.1-80 weight percent of nitric acid solution for 1 second to 1 hour.

USE - For manufacture of semiconductors.

ADVANTAGE - The corrosion of wiring material is suppressed and side wall-like formation is easily removed.

FS CPI EPI GMPI

FA AB

MC CPI: E31-H05; G04-B08; L04-C07B

EPI: U11-C07; U11-C07A1; U11-C07C2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-56479

(P 2 0 0 0 - 5 6 4 7 9 A)

(43) 公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G03F 7/42		G03F 7/42	2H095
C09K 13/04		C09K 13/04	2H096
C11D 7/00		C11D 7/00	4H003
G03F 1/08		G03F 1/08	5F004
7/36		7/36	5F033

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-224113

(22) 出願日 平成10年8月7日(1998.8.7)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 緒方 不二麿

山口県新南陽市開成町4980 徳山石油化学株式会社内

(72) 発明者 杉山 勉

山口県新南陽市開成町4980 徳山石油化学株式会社内

(74) 代理人 100062225

弁理士 秋元 輝雄

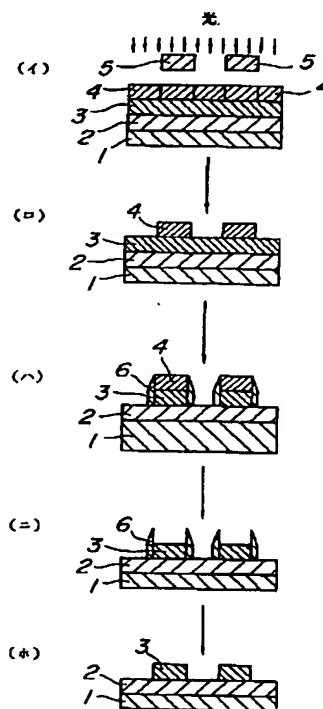
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サイドウォールの除去方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体製造工程でのドライエッチングの際に発生するサイドウォールを、配線材料を腐食することなく、半導体基板から容易に除去できる方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板を硝酸水溶液に浸漬、水洗処理した後に、一般的に用いられているサイドウォール除去液でサイドウォールを前記半導体基板から除去する。前記硝酸水溶液の濃度は0.1～80重量%が好ましく、前記硝酸水溶液への浸漬時間は1秒～1時間が好ましい。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体製造工程でのドライエッチングの際に発生するサイドウォールを半導体基板から除去する方法において、前記半導体基板を硝酸水溶液に浸漬、水洗処理した後にサイドウォール除去液でサイドウォールを除去することを特徴とするサイドウォールの除去方法。

【請求項 2】 前記硝酸水溶液の濃度が 0.1～80 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のサイドウォールの除去方法。

【請求項 3】 前記硝酸水溶液への浸漬時間が 1 秒～1 時間であることを特徴とする請求項 1 あるいは請求項 2 記載のサイドウォールの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はサイドウォール除去方法に関するものであり、さらに詳しくは、半導体製造工程でのドライエッチングの際に発生するサイドウォールを、配線材料を浸食することなく除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体デバイスは、たとえば下記の①～⑥の工程で製造されている。

①SiO₂などの絶縁層上に配線材料となるAlなどの金属層を形成する。

②その上にフォトレジスト層を形成する。

③さらにその上にフォトマスクを重ねて露光する。

④現像処理を行ってレジストパターンを形成する。

⑤露出した金属層をエッチング処理する。

⑥レジストパターンを剥離除去することにより金属配線パターンを得る。

【0003】近年、集積回路の高密度化のために、より微細なパターン形成が必要となってきた。エッチングにおいては従来は化学薬品を用いたケミカルエッチングが行われていたが、より微細なパターン形成のために、ハロゲン系ガスを用いたドライエッチングが多用されるようになってきている。ドライエッチングにおいてはサイドウォール（側壁保護膜）が生成し、これによって異方性エッチングが可能となっている。このサイドウォールはドライエッチングの際にフォトレジストと配線材料とエッチングガスの化学反応により生成するものである。その結果、サイドウォールはフォトレジスト由来の有機物、配線材料由来の無機物、エッチングガス由来のハロゲン化物からなる複雑な組成の化合物となっている。

【0004】従来の剥離液は有機物であるフォトレジストの剥離を目的に設計されているため、このようなサイドウォールを十分に剥離除去することはできない。また、このサイドウォールにはハロゲン系ガスによるドライエッチングの際に発生したハロゲンラジカルやハロゲ

ンイオンが閉じ込められており、空気中の水分により酸を発生して、配線材料を腐食する（アフターコロージョン）。従って、サイドウォールは完全に除去されなければならない。

【0005】しかし通常用いられているレジスト用剥離液ではサイドウォールの除去は困難である。例えば、アルキルベンゼンスルホン酸系の酸性の剥離液では100℃の高温に加熱してもサイドウォールの除去は困難である。また、これらの酸性剥離液は水への溶解度が低いために、水洗前に2-プロパノール（以下、IPAと記載する）等の水可溶性の有機溶媒でのリンスが必要となり、工程が複雑になる。一方、有機アミン系のアルカリ性の剥離液でも100℃の高温に加熱してもサイドウォールの除去は困難である。また、直ちに水洗を行うと、有機アミン成分と水との作用により強アルカリ性を呈し、配線材料の腐食を発生する。従って、水洗に先立って、IPA等でリンスを行う必要があり、工程が複雑となる。

【0006】また、特開平6-202345号公報には、2-ピロリジノンなどのストリッピング溶媒、アミン、弱酸からなる高度に架橋または硬化されたフォトレジストストリッピング組成物が提案されており、特開平7-219240号公報には、含窒素有機ヒドロキシル化合物からなるレジスト剥離用組成物に、カルボキシル基含有有機化合物を配合したポジ型レジスト用剥離液が提案されているが、上記のようにレジスト用剥離液ではサイドウォールの除去は困難である。さらに塩酸や硫酸などの酸、またはアルキルアミンやアルカノールアミン水溶液などの塩基は、配線材料のアルミを溶解することによってサイドウォールを除去することは可能であるが、配線材料の腐食をさけることはできない。

【0007】特開平7-201793号公報、特開平7-249607号公報にはサイドウォールの除去に硝酸を用いる提案があるが、硝酸はその酸化力による不動態膜形成により腐食の防止には有効であるが、サイドウォールを完全に除去するには充分ではない。従って硝酸による洗浄のみでサイドウォールを除去するにはかなり厳しい厳密な条件（狭い範囲）の選択が必要であり、そのような条件を選択したとしてもサイドウォールを完全に除去できない場合が多い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、フォトレジスト形成後のドライエッチングにより生成するサイドウォールであって、フォトレジストと配線材料とエッチングガスの化学反応の結果として生成するような、フォトレジスト由来の有機物、配線材料由来の無機物、エッチングガス由来のハロゲン化物などからなる複雑な組成の化合物となっているサイドウォールを、配線材料を腐食することなく、半導体基板から容易に除去できる除去方法の開発が求められている。本発明は、半導

10

20

30

40

50

体製造工程でのドライエッチングの際に発生するサイドウォールを、配線材料を腐食することなく、半導体基板から容易に除去することを可能とする方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、半導体基板を硝酸水溶液に浸漬、水洗処理した後に、一般的に用いられているサイドウォール除去液で除去処理を行うこと、すなわち防食のための硝酸前処理とサイドウォール除去のための除去処理とを別々の薬液にゆだねることにより、硝酸の効果により配線材料の腐食を従来に比べて大幅に抑制し、配線材料を腐食することなくサイドウォールを半導体基板から除去することが可能であることを見だし本発明に至った。

【0010】すなわち、上記課題を解決するための請求項1の発明は、半導体製造工程でのドライエッチングの際に発生するサイドウォールを半導体基板から除去する方法において、前記半導体基板を硝酸水溶液に浸漬、水洗処理した後にサイドウォール除去液でサイドウォールを除去することを特徴とするサイドウォールの除去方法である。

【0011】本発明の請求項2の発明は、請求項1記載のサイドウォールの除去方法において、前記硝酸水溶液の濃度が0.1～80重量%であることを特徴とする。

【0012】本発明の請求項3の発明は、請求項1あるいは請求項2記載のサイドウォールの除去方法において、前記硝酸水溶液への浸漬時間が1秒～1時間であることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳述する。通常、サイドウォールの除去はエッチング工程、アッシング工程の後に実施される。また、通常、サイドウォールの除去工程は除去液での処理の後、水溶性の有機溶媒でリンスし（有機溶媒でのリンスは実施しない場合もある）、最終的には純水で洗浄して完了する。本発明のサイドウォール除去工程は、はじめに半導体基板を硝酸水溶液に浸漬、水洗処理し、その後に通常のサイドウォール除去液でサイドウォールを半導体基板から除去することによって構成されるものである。

【0014】本発明に用いられる硝酸水溶液の硝酸濃度は、好ましくは0.1～80重量%である。0.1重量%未満では本発明の効果が十分に得られない場合があり、一方、80重量%を超えると、効果のさらなる向上が認められず、廃液処理の負担が増加して好ましくない。

【0015】本発明に用いられる硝酸水溶液への半導体基板の浸漬時間は、好ましくは1秒～1時間の間である。1秒未満では本発明の効果が十分に得られない場合があり、一方、1時間を超えると生産性が悪く、実用的

ではないので好ましくない。

【0016】本発明に用いられるサイドウォール除去液は、通常用いられる除去液ならどれでも適応でき、特に制限はない。一般的に用いられるサイドウォール除去液は①剥離剤（酸性発現成分、塩基性発現成分、フッ化アンモニウムなど）、②有機溶媒、③防食剤（カテコール類、還元糖類など）、④添加剤（界面活性剤、キレート剤など）、⑤水などから構成されている。

【0017】一般的に用いられるサイドウォール除去液を構成する上記①剥離剤としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、蟻酸、乳酸、安息香酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの酸類、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミンなどのアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどの有機塩基類、フッ酸、フッ化アンモニウムなどのフッ化物があげられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0018】上記②有機溶剤としては他の各成分と均一に相溶するものであればどれでも用いることができ、一般的には水溶性である場合が多いが、特に制限はない。上記②有機溶剤としては、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール類、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドンなどのアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどがあげられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよいし、

使用しなくてもよい。

【0019】上記③防食剤としては、具体的には、例えば、グルコース、マンノース、ガラクトース、ソルビトール、マンニトール、キシリトールなどの糖類または、糖アルコール類、フェノール、クレゾール、カテコール、レゾルシン、2, 3-ピリジンジオール、ピロガロール、サリチル酸、没食子酸などの芳香族ヒドロキシ化合物、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-ブチン-1, 4-ジオールなどのアルキンアルコール類、ベンゾトリアゾール、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾールなどのトリアゾール類などをあげることができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよいし、使用しなくてもよい。

【0020】上記④添加剤としては、例えば、界面活性剤、キレート剤などをあげることができる。これらは単独で添加してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよいし、または添加しなくてもよい。⑤水は通常使用される。

【0021】図1(イ)～(ホ)は、サイドウォール除去液を用いて半導体基板からサイドウォールを除去する本発明のサイドウォールの除去方法を説明する説明図である。本発明の原理は明らかではないが、発明者らは以下のように推測している。サイドウォールを除去するメカニズムは、配線材料の金属成分を極僅か溶解することによりその外側にあるサイドウォールが剥離されるものと推測される。一方、防食のメカニズムは、硝酸の酸化作用により、配線材料の金属表面が酸化されて不動態膜が形成されることによるものと推測される。

【0022】図1の(イ)は、シリコン基板1の上にSiO₂などの絶縁層2、その上に配線材料となるAlなどの金属層3を形成し、その上にポジ型フォトリソ

除去性 ○：サイドウォールが完全に除去されている。

×：サイドウォールが除去されない。

腐食性 ○：配線材料に腐食は認められない。

×：配線材料に腐食が認められる。

【0030】(比較例1～3) 上記基板を表1に示す条件で、除去液処理(25℃)を行い、水リンス、乾燥後、SEM(走査型電子顕微鏡)により観察評価した。サイドウォールの除去性および配線材料の腐食性を上記

層4を形成し、さらにその上にフォトリソマスク5を重ねて露光する工程を示す。光の当たった部分のレジストがアルカリ水溶液現像液に可溶となる。

【0023】図1の(ロ)は、現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程を示す。光の当たった部分のレジストが除去される。

【0024】図1の(ハ)は、露出した金属層3をドライエッチング処理する工程を示す。レジストが除去された部分の金属層3がエッチングされると同時にサイドウォール6が形成される。サイドウォール6は残った金属層3が過剰にエッチングされるのを保護する役割もある。

【0025】図1の(ニ)は、プラズマ等によるアッシングによりレジストパターン4を除去することにより金属配線パターン3を得る工程を示す。

【0026】図1の(ホ)は、通常のサイドウォール除去液を用いてサイドウォール6を除去する工程を示す。通常のサイドウォール除去液を用いて配線材料を腐食することなく低温でかつ短時間でサイドウォール6を除去することができる。

【0027】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

(基板の作成) シリコンウエハー基板の上にSiO₂膜を形成し、その上にAl-Si-Cu層を形成した。この上にノボラックタイプのフォトリソレジストを塗布し、露光、現像してレジストパターンを形成した。塩素系ガスによりドライエッチングを行った後、酸素プラズマアッシングによりサイドウォール以外のレジストを除去して試験用基板を得た。

【0028】(実施例1～8) 上記基板を表1に示す条件で、硝酸処理(25℃)、除去液処理(25℃)を行い、水リンス、乾燥後、SEM(走査型電子顕微鏡)により観察評価した。サイドウォールの除去性および配線材料の腐食性を下記の基準に従って評価した結果を表1に示す。

【0029】

の基準に従って評価した結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

	硝酸処理		除去液処理		除去性	腐食性
	濃度 (重量%)	処理時間 (分)	除去液	処理時間 (分)		
実施例1	60	3	A液	3	○	○
実施例2	60	3	B液	3	○	○
実施例3	10	10	A液	3	○	○
実施例4	10	10	B液	3	○	○
実施例5	10	5	A液	3	○	○
実施例6	5	10	A液	3	○	○
実施例7	5	10	B液	3	○	○
実施例8	5	5	A液	3	○	○
比較例1	—	—	A液	3	○	×
比較例2	—	—	B液	3	○	×
比較例3	—	—	A液	1	○	×

A液：メチルジエタノールアミン（10重量部）、酢酸（0.3重量部）

D-ソルビトール（5重量部）、水（90重量部）

B液：フッ化アンモニウム（5重量部）、N-メチルピロリドン（35重量部）

カテコール（10重量部）、水（50重量部）

【0032】表1の実施例1～8より、サイドウォールが完全に除去されるとともに、硝酸処理することによりその後の除去液処理に於いて配線材料の腐食が抑制されていることが判る。一方、表1の比較例1～3より、サイドウォールは完全に除去されるが、除去液のみの処理では配線材料の腐食が発生することが判る。

【0033】

【発明の効果】本発明のサイドウォールの除去方法を用いることにより、配線材料の腐食を従来に比べて大幅に抑制し、配線材料を腐食することなく、半導体基板からサイドウォールを容易に除去することが可能である。

【図面の簡単な説明】

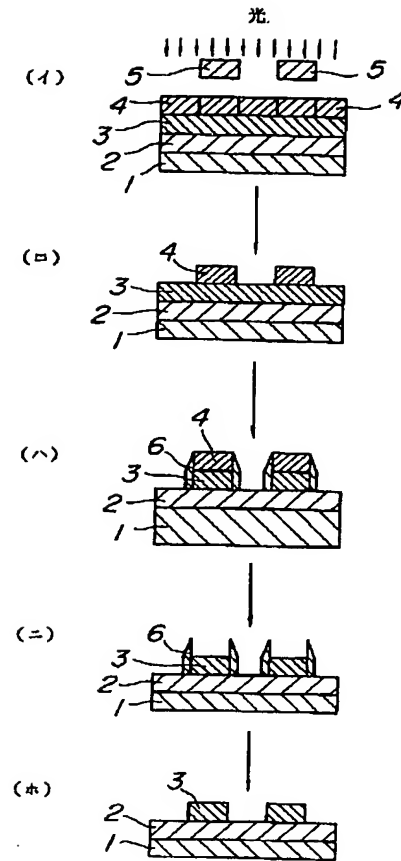
【図1】（イ）は、シリコン基板1上のSiO₂などの絶縁層2、その上に配線材料となるAlなどの金属層3を形成し、その上にポジ型フォトレジスト層4を形成

し、さらにその上にフォトマスク5を重ねて露光する工程を示し、（ロ）は、現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程を示し、（ハ）は、露出した金属層3をドライエッチング処理する工程を示し、（ニ）は、アッシングによりレジストパターン4を除去することにより金属配線パターン3を得る工程を示し、（ホ）は、通常のサイドウォール除去液を用いてサイドウォール6を除去する工程を示す。

【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 絶縁層
- 3 金属層
- 4 ポジ型フォトレジスト
- 5 フォトマスク
- 6 サイドウォール

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム (参考)
H 0 1 L 21/3065 21/306 21/3213		H 0 1 L 21/302 21/306 21/88	N 5 F 0 4 3 S C
(72) 発明者 宮原 邦明 山口県新南陽市開成町4980 徳山石油化学 株式会社内		F ターム (参考)	2H095 BB14 BB18 2H096 AA25 HA23 HA30 LA01 LA30 4H003 BA12 DA15 DB03 EA03 ED02 FA15 5F004 AA08 AA09 BD01 DA26 DB09 DB12 DB26 EA10 EA28 EB02 5F033 HH09 QQ08 QQ11 QQ19 QQ20 QQ93 WW00 WW04 XX21 5F043 AA24 BB27 BB28 CC16 DD02 DD15 GG02 GG10
(72) 発明者 清水 孝二 山口県新南陽市開成町4980 徳山石油化学 株式会社内			

BEST AVAILABLE COPY